

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003510

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-061240  
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

## 日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

04. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 1 2 4 0

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

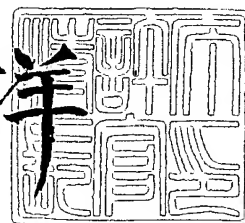
J P 2 0 0 4 - 0 6 1 2 4 0

出 願 人  
Applicant(s): 新日本石油株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 04-0007  
【提出日】 平成16年 3月 4日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C10M111/00  
C10M129/66  
C10N 40:30

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内  
【氏名】 田川 一生

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内  
【氏名】 瀧川 克也

【特許出願人】  
【識別番号】 000004444  
【氏名又は名称】 新日本石油株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088155  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】  
【識別番号】 100092657  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 014708  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基油としてのポリオールエステルと、ホスフォロチオネートと、前記ホスフォロチオネート以外のリン系添加剤と、グリシジルエステル型エポキシ化合物と、を含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】冷凍機油組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は冷凍機油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

モントリオール議定書に基づくオゾン層破壊型フロン類からの冷媒代替化が進められる中、代替冷媒に適した冷凍機油について検討がなされている。例えば、ハイドロフルオロカーボン（HFC）冷媒用冷凍機油としては、HFC冷媒に対して相溶性を示すポリオールエステルやエーテルなどの合成油を使用したものが知られている（例えば、特許文献1～3参照）。

【特許文献1】特表平3-505602号公報

【特許文献2】特開平3-128992号公報

【特許文献3】特開平3-200895号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、含酸素系合成油を含む上記従来の冷凍機油を用いる場合、冷凍機油自体の耐摩耗性や摩擦特性などの潤滑性が鉱油系冷凍機油に比べて低いことに加え、併用される代替冷媒の潤滑性もオゾン層破壊型フロン類に比べて低いため、冷凍空調機器の運転の不安定化や装置寿命の低下が起りやすくなる。

【0004】

なお、この欠点を補うため圧縮機等のハード側の改良により潤滑性の改善を図る検討がされているが、摺動部材の変更は大幅なコストアップになるため、冷凍機油に摩耗防止剤等を添加する検討もなされているが、未だ十分な成果は得られていない。また、冷凍機油への摩耗防止剤等の添加は、条件によってはキャピラリー閉塞などの問題を引き起こす原因となる。

【0005】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、HFC冷媒等が用いられる冷凍空調機器において、潤滑性及び安定性の双方を高水準で達成することができ、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能な冷凍機油組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために、本発明の冷凍機油組成物は、基油としてのポリオールエステルと、ホスフォロチオネートと、ホスフォロチオネート以外のリン系添加剤と、グリシジルエステル型エポキシ化合物と、を含有することを特徴とする。

【0007】

なお、以下の説明では、ホスフォロチオネート以外のリン系添加剤を単に「リン系添加剤」といい、ホスフォロチオネートはリン系添加剤に包含されないこととする。

【0008】

本発明の冷凍機油組成物においては、ポリオールエステルを基油とし、ホスフォロチオネートとリン系添加剤とを組み合わせ、これらをグリシジルエステル型エポキシ化合物と共に含有せしめることによって、潤滑性及び安定性の双方が十分に高められるため、HFC冷媒等と共に用いる場合であっても、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能となる。

【0009】

また、本発明の冷凍機油組成物による耐摩耗性及び安定性の向上効果は冷凍空調機器の使用期間の延長にも寄与し得るため非常に有用であり、その優れた耐摩耗性により圧縮機

内部における摺動材等のハード側の改良を行わなくとも冷凍空調機器の長期信頼性を向上させることができる。

#### 【0010】

なお、本発明による耐摩耗性及び安定性の向上効果は、ポリオールエステルを基油とする冷凍機油組成物におけるホスフォロチオネート、リン系添加剤及びグリシジルエステル型エポキシ化合物の相乗作用によるものであり、これらを必須成分とすることによって初めて得られるものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明によれば、HFC冷媒等が用いられる冷凍空調機器において、潤滑性及び安定性の双方を高水準で達成することができ、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能な冷凍機油組成物を提供することが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

#### 【0013】

(基油)

本発明の冷凍機油組成物は、ポリオールエステルを基油として含有する。ポリオールエステルとしては、ジオールあるいは水酸基を3～20個有するポリオールと、炭素数6～20の脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。

#### 【0014】

ここで、ジオールとしては、具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

#### 【0015】

また、水酸基を3～20個有するポリオールとしては、具体的には、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ-（トリメチロールプロパン）、トリ-（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ-（ペンタエリスリトール）、トリ-（ペンタエリスリトール）、グリセリン、ポリグリセリン（グリセリンの2～20量体）、1,3,5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトース等の糖類及びこれらの部分エーテル化物、並びにメチルグルコシド（配糖体）が挙げられる。これらの中でもポリオールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ-（トリメチロールプロパン）、トリ-（トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ-（ペンタエリスリトール）、トリ-（ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールが好ましい。

#### 【0016】

ポリオールエステルに用いられる脂肪酸において、その炭素数は特に制限されないが、通常、炭素数1～24のものが用いられる。炭素数1～24の脂肪酸の中でも、潤滑性の点から炭素数3以上のものが好ましく、炭素数4以上のものがより好ましく、炭素数5以上のものが更に好ましく、炭素数10以上のものが特に好ましい。また、冷媒との相溶性の点から、炭素数18以下のものが好ましく、炭素数12以下のものがより好ましく、炭

素数 9 以下のものが更に好ましい。

【0017】

また、かかる脂肪酸は直鎖状脂肪酸、分枝状脂肪酸のいずれであってもよいが、潤滑性の点からは直鎖状脂肪酸が好ましく、加水分解安定性の点からは分枝状脂肪酸が好ましい。更に、かかる脂肪酸は飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸のいずれであってもよい。

【0018】

脂肪酸としては、具体的には、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、オレイン酸等が挙げられ、これらの脂肪酸は直鎖状脂肪酸、分枝状脂肪酸のいずれであってもよく、更には  $\alpha$  炭素原子が 4 級炭素原子である脂肪酸（ネオ酸）であってもよい。これらの中でも、吉草酸（ $n$ -ペンタン酸）、カプロン酸（ $n$ -ヘキサン酸）、エナント酸（ $n$ -ヘプタン酸）、カプリル酸（ $n$ -オクタン酸）、ペラルゴン酸（ $n$ -ノナン酸）、カプリン酸（ $n$ -デカン酸）、オレイン酸（ $cis$ -9-オクタデセン酸）、イソペンタン酸（3-メチルブタン酸）、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸が好ましく用いられる。

【0019】

なお、本発明にかかるポリオールエステルは、2 個以上のエステル基を有する限りにおいて、ポリオールが有する水酸基のうちの一部がエステル化されずに残っている部分エステルであってもよく、全ての水酸基がエステル化された完全エステルであってもよく、更には部分エステルと完全エステルの混合物であってもよいが、完全エステルであることが好ましい。

【0020】

本発明で用いられるポリオールエステルにおいて、上述したアルコールと脂肪酸との組み合わせは特に制限されないが、潤滑性、加水分解安定性、更には HFC 冷媒との相溶性などの求められる特性に応じて、ポリオールエステルを構成するアルコールと脂肪酸との組み合わせを選定することが好ましい。

【0021】

例えば、本発明の冷凍機油組成物を潤滑性が重視される用途に適用する場合、ポリオールエステルの脂肪酸組成は、直鎖状脂肪酸 20 mol % 以上（分岐状脂肪酸 80 mol % 以下）であることが好ましく、直鎖状脂肪酸 25 mol % 以上（分岐状脂肪酸 75 mol % 以下）であることがより好ましく、直鎖状脂肪酸 30 mol % 以上（分岐状脂肪酸 70 mol % 以下）であることが更に好ましい。好ましい直鎖状脂肪酸としては、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、オレイン酸等が挙げられる。また、ポリオールエステルを構成するアルコールとしては、ヒンダードアルコールが好ましく、その中でもペンタエリスリトールが特に好ましい。

【0022】

また、加水分解安定性が重視される場合には、ポリオールエステルの脂肪酸組成は、直鎖状脂肪酸 20 mol % 以下（分岐状脂肪酸 80 mol % 以上）であることが好ましく、直鎖状脂肪酸 10 mol % 以上（分岐状脂肪酸 90 mol % 以下）であることがより好ましく、直鎖状脂肪酸 5 mol % 以上（分岐状脂肪酸 95 mol % 以下）であることが更に好ましく、全ての脂肪酸が分岐状脂肪酸であることが特に好ましい。好ましい分岐型脂肪酸としては、例えば、2-メチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等が挙げられる。その中でも 2-エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸がより好ましく、2-エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の双方を必須成分とすることが特に好ましい。2-エチルヘキサン酸と 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸との混合比（モル比）は、好ま

しくは10:90~90:10、より好ましくは20:80~80:20、更に好ましくは30:70~70:30である。また、ポリオールエステルを構成するアルコールとしては、ヒンダードアルコールが好ましく、その中でもペンタエリスリトールが特に好ましい。

#### 【0023】

更に、相溶性が重視される場合には、ペンタン酸及び／又はヘプタン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸を用いることが好ましく、これら3種類の混合脂肪酸を用いることが特に好ましい。3種類の脂肪酸の混合比(モル比)は適宜選定されるが、ペンタン酸の比率は、混合脂肪酸全量を基準として、好ましくは1~60%、より好ましくは5~55%、更に好ましくは10~50%である。また、ヘプタン酸の比率は、好ましくは1~60%、より好ましくは5~55%、更に好ましくは10~50%である。また、3,5,5-トリメチルヘキサン酸の比率は、好ましくは10%以上70%未満、好ましくは20%~60%、より好ましくは、30~50%である。また、アルコールは先述したヒンダードアルコールが好ましく、その中でもペンタエリスリトールが特に好ましい。

#### 【0024】

本発明で用いられるポリオールエステルの流動点は、特に制限されないが、低温性能の点から、好ましくは-20℃以下、より好ましくは-25℃以下、更に好ましくは-30℃以下である。

#### 【0025】

また、ポリオールエステルの酸価は、特に制限されないが、安定性の点から、好ましくは0.10mg KOH/g以下、より好ましくは0.05mg KOH/g以下、更に好ましくは0.03mg KOH/g以下である。

#### 【0026】

更に、ポリオールエステルの動粘度は、特に制限されないが、攪拌抵抗の点から、その40℃における動粘度は、好ましくは200mm<sup>2</sup>/s以下、より好ましくは100mm<sup>2</sup>/s以下、更に好ましくは80mm<sup>2</sup>/s以下である。また、40℃における動粘度は、潤滑性の点から、好ましくは3mm<sup>2</sup>/s以上、より好ましくは5mm<sup>2</sup>/s以上、更に好ましくは10mm<sup>2</sup>/s以上である。

#### 【0027】

また、ポリオールエステルの粘度指数は、特に制限されないが、低温での攪拌抵抗の点から、好ましくは80以上、より好ましくは90以上である。

#### 【0028】

本発明の冷凍機油組成物におけるポリオールエステルの含有量は、特に制限されないが、潤滑性、安定性、相溶性等の諸性能への影響の点から、組成物全量を基準として、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、特に好ましくは95質量%以上である。

#### 【0029】

なお、本発明の冷凍機油組成物は、その優れた特性を損なわない限り、ポリオールエステル以外のエステル油(芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル等)を基油として含有してもよい。さらに、エステル油以外の含酸素系合成油(ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル等)、鉱油、炭化水素系合成油(オレフィン重合体、ナフタレン化合物、アルキルベンゼン等)などを更に含有してもよい。

#### 【0030】

ポリオールエステル以外の基油の含有量は、潤滑性、安定性、相溶性等の諸性能への影響の点から、組成物全量を基準として、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。そして、本発明の冷凍機油組成物においては、ポリオールエステル以外の基油が含まれないことが最も好ましい。



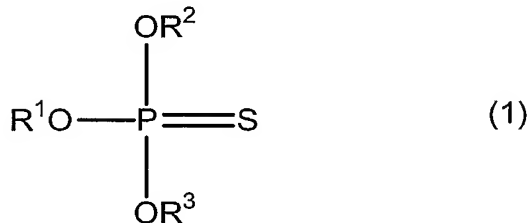
## 【0031】

(ホスフォロチオネート)

本発明の冷凍機油組成物に含まれるホスフォロチオネートとしては、下記一般式(1)で表される化合物が好ましく用いられる。

## 【0032】

【化1】



## 【0033】

式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～24の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{58} \sim \text{R}^{60}$  で示される炭素数1～24の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

## 【0034】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

## 【0035】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）が挙げられる。

## 【0036】

アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）が挙げられる。

## 【0037】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）が挙げられる。

## 【0038】

アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12

のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0039】

上記  $R^1 \sim R^3$  で示される炭素数 1～24 の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基であることが好ましく、炭素数 4～18 のアルキル基、炭素数 7～24 のアルキルアリール基、フェニル基がより好ましい。

【0040】

一般式 (1) で表されるホスフロチオネートとしては、具体的には、トリブチルホスフロチオネート、トリペンチルホスフロチオネート、トリヘキシルホスフロチオネート、トリヘプチルホスフロチオネート、トリオクチルホスフロチオネート、トリノニルホスフロチオネート、トリデシルホスフロチオネート、トリウンデシルホスフロチオネート、トリドデシルホスフロチオネート、トリトリデシルホスフロチオネート、トリテトラデシルホスフロチオネート、トリペンタデシルホスフロチオネート、トリヘキサデシルホスフロチオネート、トリヘプタデシルホスフロチオネート、トリオクタデシルホスフロチオネート、トリオレイルホスフロチオネート、トリフェニルホスフロチオネート、トリクレジルホスフロチオネート、トリキシレニルホスフロチオネート、クレジルジフェニルホスフロチオネート、キシレニルジフェニルホスフロチオネート、トリス（*n*-プロピルフェニル）ホスフロチオネート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフロチオネート、トリス（*n*-ブチルフェニル）ホスフロチオネート、トリス（イソブチルフェニル）ホスフロチオネート、トリス（*s*-ブチルフェニル）ホスフロチオネート、トリス（*t*-ブチルフェニル）ホスフロチオネート等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0041】

本発明の冷凍機油組成物におけるホスフロチオネートの含有量は、組成物全量基準で、0.01～5 質量% 以下であることが好ましい。ホスフロチオネートの含有量を上記範囲内とすることで、冷凍機油組成物の耐摩耗性及び安定性（特に熱・酸化安定性）を更に向上させることができる。より具体的には、高水準の耐摩耗性が得られる点から、ホスフロチオネートの添加量は、好ましくは 0.01 質量% 以上であり、より好ましくは 0.1 質量% 以上である。また、含有量をこれ以上多くしても、含有量に見合う摩耗低減効果が得られず、却って安定性の低下又は腐食摩耗の発生の原因となり得ることから、ホスフロチオネートの含有量は、好ましくは 5 質量% 以下、より好ましくは 3 質量% 以下、さらに好ましくは 1 質量% 以下である。

【0042】

（リン系添加剤）

本発明の冷凍機油組成物は、上記ホスフロチオネート以外のリン系添加剤を更に含有する。かかるリン系添加剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル及び亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のリン化合物が好ましい。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0043】

リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等；

酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシル

アシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等；

酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩等；

塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェート等；

亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

#### 【0044】

本発明の冷凍機油組成物におけるリン系添加剤の含有量は、組成物全量基準で、0.01～5質量%以下であることが好ましい。エステル系添加剤の含有量を上記範囲内とすることで、耐摩耗性及び安定性（特に熱・酸化安定性）を更に向上させることができる。より具体的には、高水準の耐摩耗性が得られる点から、リン系添加剤の添加量は、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上である。また、含有量をこれ以上多くしても、含有量に見合う摩耗低減効果が得られず、却って安定性の低下又は腐食摩耗の発生の原因となり得ることから、リン系添加剤の含有量は、5質量%以下とするが、好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下である。

#### 【0045】

（グリシジルエステル型エポキシ化合物）

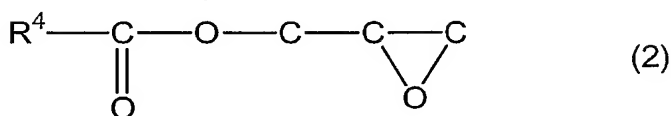
本発明の冷凍機油組成物は、上記のホスフォロチオネート及びリン系添加剤に加えて、グリシジルエステル型エポキシ化合物を更に含有する。本発明により奏される耐摩耗性及び安定性の両立という効果は、これら3成分の相乗作用によるものである。また、本発明で用いられるグリシジルエステル型エポキシ化合物は、グリシジルーテル型エポキシ化合物やシクロヘキセンジオキシドなどの他のエポキシ化合物に比べて、冷凍機油用エポキシ系添加剤として使用した場合に金属触媒の腐食抑制や潤滑性向上効果の点で優れているのが特徴である。

#### 【0046】

グリシジルエステル型エポキシ化合物の好ましい例としては、下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

【0047】

【化2】



【0048】

上記式(2)中、 $\text{R}^4$ は炭素数1~18の炭化水素基を表す。このような炭化水素基としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数7~18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5~15のアルキル基、炭素数2~15のアルケニル基、フェニル基及び炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

【0049】

グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

【0050】

本発明の冷凍機油組成物におけるグリシジルエステル型エポキシ化合物の含有量は、組成物全量基準で、0.01~5質量%以下であることが好ましい。エステル系添加剤の含有量を上記範囲内とすることで、潤滑性及び安定性(特に熱・酸化安定性)を更に向上させることができる。より具体的には、高水準の潤滑性及び安定性が得られる点から、グリシジルエステル型エポキシ化合物の添加量は、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上である。また、含有量をこれ以上多くしても、含有量に見合う効果が得られないことから、グリシジルエステル型エポキシ化合物の含有量は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。

【0051】

本発明の冷凍機油組成物は、上述のようにポリオールエステルを基油とし、これにホスフォロチオネート、リン系添加剤及びグリシジルエステル型エポキシを必須成分として含有するが、後述する油性剤、ベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体、グリシジルエステル型エポキシ化合物以外のエポキシ化合物、さらにはその他の添加剤をさらに含有してもよい。

【0052】

(油性剤)

油性剤としては、エステル油性剤、一価アルコール油性剤、カルボン酸油性剤、エーテル油性剤などが挙げられる。

【0053】

エステル油性剤は、アルコールとカルボン酸とを反応させることにより得られる。アルコールとしては、1価アルコールでも多価アルコールでもよい。また、カルボン酸としては、一塩基酸でも多塩基酸であってもよい。

【0054】

エステル油性剤を構成する一価アルコールとしては、通常炭素数1~24、好ましくは1~12、より好ましくは1~8のものが用いられ、このようなアルコールとしては直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。炭素数1~24のアルコールとしては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐状のプロパノール、直鎖状又は分岐状のブタノール、直鎖状又は分岐状の

ペンタノール、直鎖状又は分岐状のヘキサノール、直鎖状又は分岐状のヘプタノール、直鎖状又は分岐状のオクタノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のデカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状のトリデカノール、直鎖状又は分岐状のテトラデカノール、直鎖状又は分岐状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐状のオクタデカノール、直鎖状又は分岐状のノナデカノール、直鎖状又は分岐状のイコサノール、直鎖状又は分岐状のヘンイコサノール、直鎖状又は分岐状のトリコサノール、直鎖状又は分岐状のテトラコサノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0055】

また、エステル油性剤を構成する多価アルコールとしては、通常2～10価、好ましくは2～6価のものが用いられる。2～10の多価アルコールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（エチレングリコールの3～15量体）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（プロピレングリコールの3～15量体）、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコール；グリセリン、ポリグリセリン（グリセリンの2～8量体、例えばジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等）、トリメチロールアルカン（トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等）及びこれらの2～8量体、ペンタエリスリトール及びこれらの2～4量体、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール；キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類、及びこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0056】

これらの多価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（エチレングリコールの3～10量体）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（プロピレングリコールの3～10量体）、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメチロールアルカン（トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等）及びこれらの2～4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の2～6価の多価アルコール及びこれらの混合物等が好ましい。さらにより好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、及びこれらの混合物等である。これらの中でも、より高い酸化安定性が得られることから、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、及びこれらの混合物等が好ましい。

#### 【0057】

エステル油性剤を構成するアルコールは、上述したように一価アルコールであっても多価アルコールであってもよいが、耐摩耗性及び摩擦特性がより高められる点、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性の点などから、一価アルコールであることが好ましい。

## 【0058】

また、エステル油性剤を構成する酸のうち、一塩基酸としては、通常炭素数2～24の脂肪酸が用いられ、その脂肪酸は直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、直鎖状又は分岐状のブタン酸、直鎖状又は分岐状のペンタン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン酸、直鎖状又は分岐状のオクタン酸、直鎖状又は分岐状のノナン酸、直鎖状又は分岐状のデカン酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン酸、直鎖状又は分岐状のドデカン酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のノナデカン酸、直鎖状又は分岐状のイコサン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコサン酸、直鎖状又は分岐状のドコサン酸、直鎖状又は分岐状のトリコサン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコサン酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、直鎖状又は分岐状のブテン酸、直鎖状又は分岐状のペンテン酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン酸、直鎖状又は分岐状のオクテン酸、直鎖状又は分岐状のノネン酸、直鎖状又は分岐状のデセン酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン酸、直鎖状又は分岐状のドデセン酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のノナデセン酸、直鎖状又は分岐状のイコセン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコセン酸、直鎖状又は分岐状のドコセン酸、直鎖状又は分岐状のトリコセン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコセン酸等の不飽和脂肪酸、及びこれらの混合物等が挙げられる。

## 【0059】

多塩基酸としては、二塩基酸、トリメリット酸等が挙げられるが、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性の点から、二塩基酸であることが好ましい。二塩基酸は鎖状二塩基酸、環状二塩基酸のいずれであってもよい。また、鎖状二塩基酸の場合、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、また、飽和、不飽和のいずれであってもよい。鎖状二塩基酸としては、炭素数2～16の鎖状二塩基酸が好ましく、具体的には例えば、エタン二酸、プロパン二酸、直鎖状又は分岐状のブタン二酸、直鎖状又は分岐状のペンタン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二酸、直鎖状又は分岐状のノナン二酸、直鎖状又は分岐状のデカン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン二酸、直鎖状又は分岐状のドデカン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン二酸、直鎖状又は分岐状のオクテン二酸、直鎖状又は分岐状のノネン二酸、直鎖状又は分岐状のデセン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン二酸、直鎖状又は分岐状のドデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデセン二酸及びこれらの混合物等が挙げられる。また、環状二塩基酸としては、1、2-シクロヘキサジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、安定性の点から、鎖状二塩基酸が好ましい。

## 【0060】

エステル油性剤を構成する酸としては、上述したように一塩基酸であっても多塩基酸であってもよいが、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果がより優れる点から、一塩基酸が好ましい。

## 【0061】

エステル油性剤におけるアルコールと酸との組み合わせは任意であって特に制限されないが、例えば下記(i)～(vii)の組み合わせによるエステルを挙げることができる。

## 【0062】

- (i) 一価アルコールと一塩基酸とのエステル
- (i i) 多価アルコールと一塩基酸とのエステル
- (i i i) 一価アルコールと多塩基酸とのエステル
- (i v) 多価アルコールと多塩基酸とのエステル
- (v) 一価アルコール、多価アルコールとの混合物と多塩基酸との混合エステル
- (v i) 多価アルコールと一塩基酸、多塩基酸との混合物との混合エステル
- (v i i) 一価アルコール、多価アルコールとの混合物と一塩基酸、多塩基酸との混合エステル。

## 【0063】

上記 (i i) ~ (v i i) のエステル油性剤は、それぞれ、多価アルコールの水酸基又は多塩基酸のカルボキシル基の全てがエステル化された完全エステルであってもよく、また、一部が水酸基又はカルボキシル基として残存する部分エステルであってもよいが、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性への影響がより小さい点からは完全エステルであることが好ましく、また、摩擦特性の向上効果の点からは部分エステルであることが好ましい。

## 【0064】

上記 (i) ~ (v i i) のエステル油性剤の中でも、(i) 一価アルコールと一塩基酸とのエステル、(i i i) 一価アルコールと多塩基酸とのエステルが好ましく、(i) のエステルがより好ましい。これらのエステルは、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が非常に高く、また、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性や熱・酸化安定性に及ぼす影響も小さいものである。

## 【0065】

また、上記 (i) のエステル油性剤において、一塩基酸の炭素数は、耐摩耗性及び摩擦特性がより向上する点、並びに熱・酸化安定性の点から、好ましくは10以上、より好ましくは12以上、さらに好ましくは14以上である。また、一塩基酸の炭素数は、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性の点から、好ましくは28以下、より好ましくは26以下、さらに好ましくは24以下である。このようなエステルとしては、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸イソプロピルなどが挙げられる。

## 【0066】

また、上記 (i i i) のエステルにおいて、二塩基酸は鎖状であることが好ましい。このようなエステルとしては、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソブチルアジペートなどが挙げられる。

## 【0067】

上記のエステル油性剤の中でも、一価アルコールと一塩基酸とのエステル及び鎖状二塩基酸と一価アルコールとのエステルから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

## 【0068】

また、1価アルコール油性剤としては、上記エステル油性剤の説明において例示された1価アルコールが挙げられる。1価アルコール油性剤の合計炭素数は、摩擦特性及び摩耗特性の向上の点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が最も好ましい。また、合計炭素数が大き過ぎると冷媒雰囲気下で析出しやすくなる恐れがあることから、合計炭素数は20以下が好ましく、18以下がより好ましく、16以下が最も好ましい。

## 【0069】

カルボン酸油性剤としては、一塩基酸でも多塩基酸でもよい。このようなカルボン酸としては、例えば、エステル油性剤の説明において例示された一塩基酸及び多塩基酸が挙げられる。これらの中では、摩擦特性及び摩耗特性の向上の点から一塩基酸が好ましい。また、カルボン酸油性剤の合計炭素数は、摩擦特性及び摩耗特性の向上の点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が最も好ましい。また、カルボン酸油性剤の

合計炭素数が大き過ぎると冷媒雰囲気下で析出しやすくなる恐れがあることから、合計炭素数は 20 以下が好ましく、18 以下がより好ましく、16 以下が最も好ましい。

【0070】

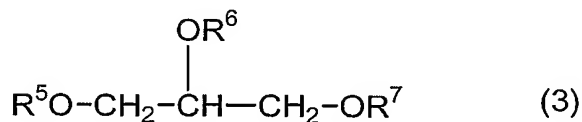
エーテル油性剤としては、3～6 価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、3～6 価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物又は三分子縮合物のエーテル化物などが挙げられる。

【0071】

3～6 価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物は、例えば、下記一般式 (3)～(8) で表される。

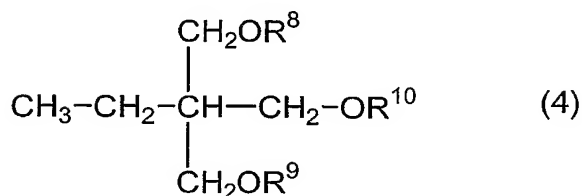
【0072】

【化 3】



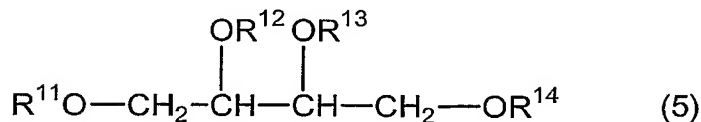
【0073】

【化 4】



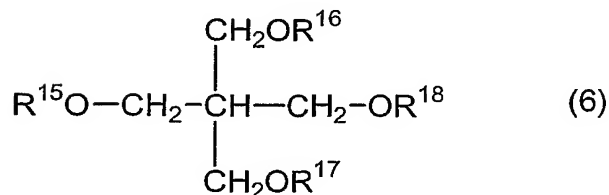
【0074】

【化 5】



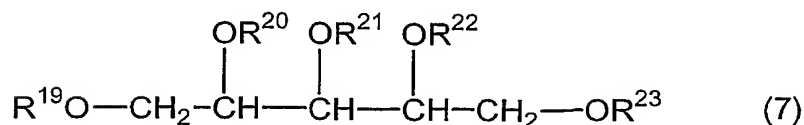
【0075】

【化 6】



【0076】

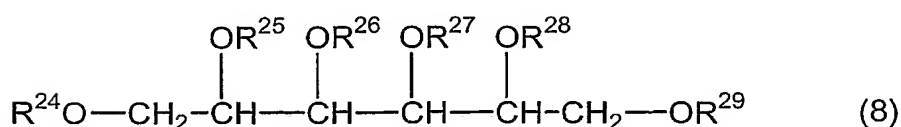
【化 7】



【0077】



## 【化 8】



## 【0078】

[式中、 $R^5 \sim R^{29}$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～18 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アリール基、アラルキル基、 $-(R^a O)_n-R^b$  ( $R^a$  は炭素数 2～6 のアルキレン基、 $R^b$  は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、 $n$  は 1～10 の整数を示す) で示されるグリコールエーテル残基を示す。]

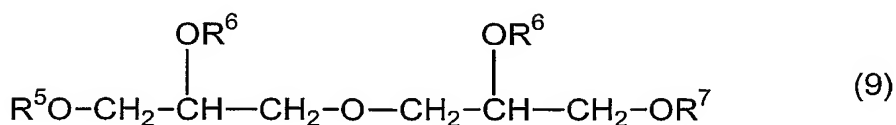
3～6 価の脂肪族多価アルコールの具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどが挙げられる。上記一般式 (3)～(8) 中の  $R^5 \sim R^{29}$  としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、フェニル基、ベンジル基などが挙げられる。また、上記エーテル化合物は、 $R^5 \sim R^{29}$  の一部が水素原子である部分エーテル化合物も包含する。

## 【0079】

3～6 価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物又は三分子縮合物のエーテル化合物としては、上記一般式 (3)～(8) で表される化合物のうちの同種又は異種の縮合物が挙げられる。例えば、一般式 (3) で表されるアルコールの二分子縮合物及び三分子縮合物のエーテル化合物はそれぞれ一般式 (9) 及び (10) で表される。また、一般式 (6) で表されるアルコールの二分子縮合物及び三分子縮合物のエーテル化合物はそれぞれ一般式 (11) 及び (12) で表される。

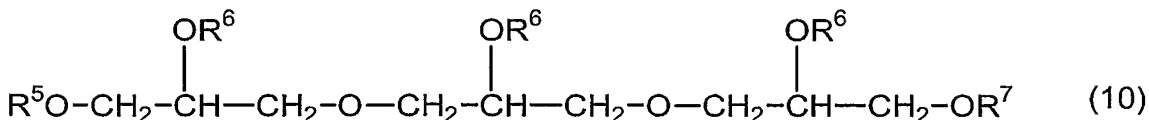
## 【0080】

## 【化 9】



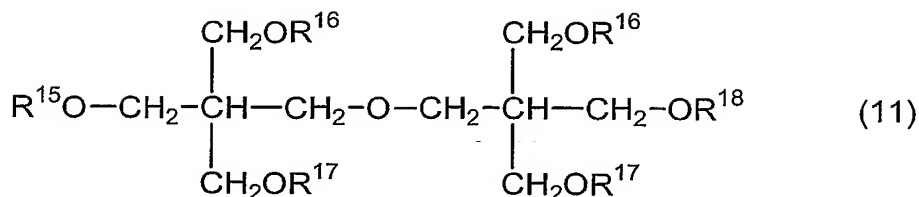
## 【0081】

## 【化 10】



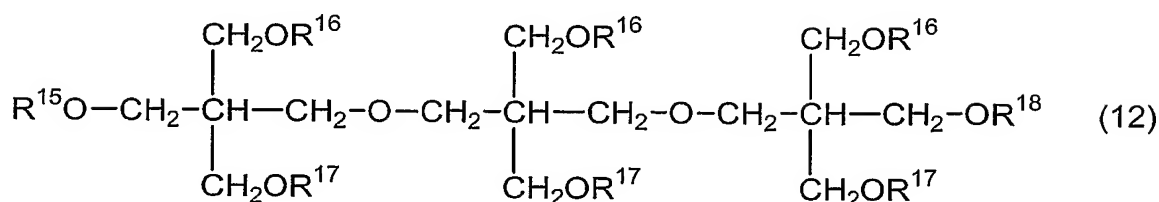
## 【0082】

【化 1 1】



【0083】

【化 1 2】



【0084】

【式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$  及び  $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$  はそれぞれ式 (3) 中の  $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$  及び式 (6) 中の  $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$  と同一の定義内容を示す。】

3～6 価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物、三分子縮合物の具体例としては、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ジソルビトール、トリグリセリン、トリトリメチロールプロパン、トリペンタエリスリトール、トリソルビトールなどが挙げられる。

【0085】

一般式 (3) ～ (12) で表されるエーテル油性剤の具体例としては、グリセリンのトリヘキシルエーテル、グリセリンのジメチルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ(フェニルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、トリメチロールプロパンのトリヘキシルエーテル、トリメチロールプロパンのジメチルオクチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、ペンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ペンタエリスリトールのトリメチルオクチルテトラエーテル、ペンタエリスリトールのトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、ソルビトールのテトラメチルオクチルペンタエーテル、ソルビトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、ジグリセリンのテトラブチルエーテル、ジグリセリンのジメチルジオクチルテトラエーテル、ジグリセリンのトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、トリグリセリンのペンタエチルエーテル、トリグリセリンのトリメチルジオクチルペンタエーテル、トリグリセリンのテトラ(メチルオキシイソプロピレン)デシルペンタエーテル、ジトリメチロールプロパンのテトラブチルエーテル、ジトリメチロールプロパンのジメチルジオクチルテトラエーテル、ジトリメチロールプロパンのトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、トリトリメチロールプロパンのペンタエチルエーテル、トリトリメチロールプロパンのトリメチルジオクチルペンタエーテル、トリトリメチロールプロパンのテトラ(メチルオキシイソプロピレン)デシルペンタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、ジペンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、トリペンタエリスリトールのオクタプロピルエーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテル、トリペンタエリスリトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、ジソルビトールのオクタメチルジオクチルデカエーテル、ジソルビトールのデカ(メチルオキシイソプロピレン)エーテルなどが挙げられる。これらの中でも、グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエ

ーテル、ペンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、ジグリセリンのジメチルジ옥チルテトラエーテル、トリグリセリンのテトラ（メチルオキシイソプロピレン）デシルペンタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテルが好ましい。

#### 【0086】

本発明の冷凍機油組成物においては、ホスフォロチオネート、リン系添加剤及びグリシジルエステル型エポキシ添加剤と共に使用する限りにおいて、エステル油性剤、一価アルコール油性剤、カルボン酸油性剤及びエーテル油性剤のうちの1種を単独で用いてもよく、又、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの油性剤の中でも、摩擦特性、摩耗特性、析出防止性、及び安定性を高水準でバランスよく達成する点から、エステル油性剤及びエーテル油性剤が好ましい。エステル油性剤及びエーテル油性剤は、耐摩耗性及び摩擦特性を高水準で達成可能とするだけでなく、一価アルコール油性剤よりも析出防止性に優れており、また、カルボン酸油性剤よりも安定性に優れている。

#### 【0087】

上記油性剤の含有量は任意であるが、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果に優れる点から、組成物全量を基準として、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。また、当該含有量は、冷媒雰囲気下及び低温下での析出防止性、並びに冷凍機油組成物の熱・酸化安定性により優れる点から、組成物全量を基準として、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7.5質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

#### 【0088】

また、ホスフォロチオネート、リン系添加剤及びグリシジルエステル型エポキシ添加剤の含有量の合計と上記油性剤との比率は、耐摩耗性及び摩擦特性をさらに向上させることができる点から、質量比で、好ましくは1:10~10:1、より好ましくは1:5~5:1、さらに好ましくは1:3~1:1である。

#### 【0089】

(ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体)

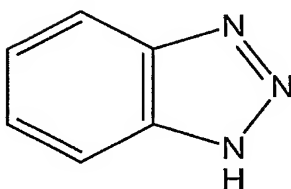
本発明の冷凍機油組成物は、ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体をさらに含有することが好ましい。ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体を含有せしめることで、耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果をより高めることができる。

#### 【0090】

ベンゾトリアゾールとは、下記式(13)で表される化合物である。

#### 【0091】

#### 【化13】



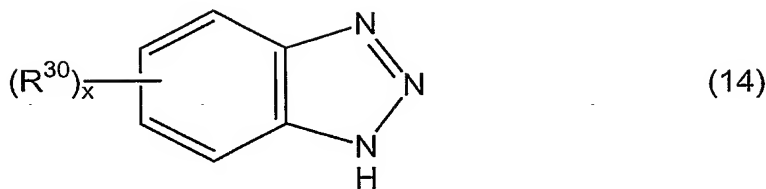
(13)

#### 【0092】

また、ベンゾトリアゾール誘導体としては、例えば、下記一般式(14)で表されるアルキルベンゾトリアゾールや、下記一般式(15)で表される(アルキル)アミノアルキルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

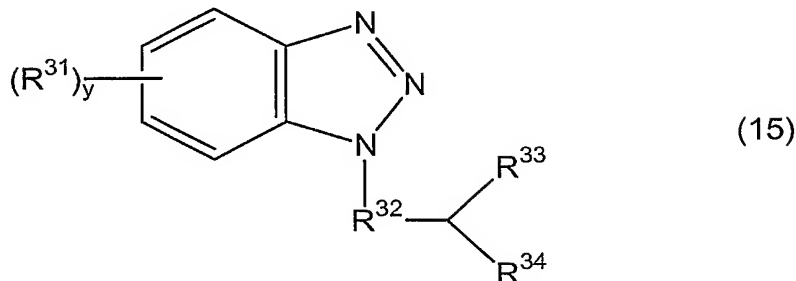
#### 【0093】

【化 14】



【0094】

【化 15】



【0095】

上記式(14)中、 $R^{30}$ は炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、また $x$ は1~3、好ましくは1又は2の数を示す。 $R^{75}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。一般式(14)で表されるアルキルベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から、 $R^{75}$ がメチル基又はエチル基であり、 $x$ が1又は2である化合物が好ましく、例えば、メチルベンゾトリアゾール(トリルトリアゾール)、ジメチルベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、エチルメチルベンゾトリアゾール、ジエチルベンゾトリアゾール又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0096】

上記式(15)中、 $R^{31}$ は炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、 $R^{32}$ はメチレン基又はエチレン基を示し、 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1~18の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、好ましくは炭素数1~12の直鎖状又は分枝状のアルキル基を示し、また $y$ は0~3、好ましくは0又は1の数を示す。 $R^{31}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ としては、例えば、別個に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖又は分枝のペンチル基、直鎖又は分枝のヘキシル基、直鎖又は分枝のヘプチル基、直鎖又は分枝のオクチル基、直鎖又は分枝のノニル基、直鎖又は分枝のデシル基、直鎖又は分枝のウンデシル基、直鎖又は分枝のドデシル基、直鎖又は分枝のトリデシル基、直鎖又は分枝のテトラデシル基、直鎖又は分枝のペンタデシル基、直鎖又は分枝のヘキサデシル基、直鎖又は分枝のヘプタデシル基、直鎖又は分枝のオクタデシル基等のアルキル基が挙げられる。

【0097】

上記式(15)で表される(アルキル)アミノベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から、 $R^{31}$ がメチル基であり、 $y$ が0又は1であり、 $R^{32}$ がメチレン基又はエチレン基であり、 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ が炭素数1~12の直鎖状又は分枝状のアルキル基であるジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールやジアルキルアミノ

アルキルトリルトリアゾール又はこれらの混合物等が好ましく用いられる。これらのジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールとしては、例えば、ジメチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジエチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）プロピルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ブチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ペンチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘキシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘプチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）オクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ノニルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）デシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ウンデシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ドデシルアミノメチルベンゾトリアゾール；ジメチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジエチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）プロピルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ブチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ペンチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘキシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘプチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）オクチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ノニルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）デシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ウンデシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ドデシルアミノエチルベンゾトリアゾール；ジメチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）プロピルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ブチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ペンチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘキシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘプチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）オクチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ノニルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）デシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ウンデシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ドデシルアミノメチルトリルトリアゾール；ジメチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）プロピルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ブチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ペンチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘキシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ヘプチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）オクチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ノニルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）デシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ウンデシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ（直鎖又は分枝）ドデシルアミノエチルトリルトリアゾール；又はこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0098】

本発明の冷凍機油組成物におけるベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体の含有量は任意であるが、組成物全量基準で、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上である。0.001質量%未満の場合には、ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体の含有による耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が不十分となるおそれがある。また、ベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。1.0質量%を超える場合は、含有量に見合うだけの耐摩耗性及び摩擦特性の向上効果が得られず経済的に不利となるおそれがある。

#### 【0099】

（グリシジルエステル型エポキシ化合物以外のエポキシ化合物）

本発明の冷凍機油組成物においては、グリシジルエステル型エポキシ化合物の他に、下記（1）～（7）に示すエポキシ化合物を更に含有してもよい。（1）～（7）に示すエポキシ化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

（1）フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物

- (2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (3) アリルオキシラン化合物
- (4) アルキルオキシラン化合物
- (5) 脂環式エポキシ化合物
- (6) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (7) エポキシ化植物油

(1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

#### 【0100】

(2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が例示できる。

#### 【0101】

(3) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレン等が例示できる。

#### 【0102】

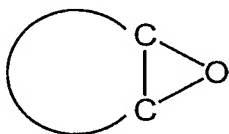
(4) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,1,2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1,2-エポキシイコサン等が例示できる。

#### 【0103】

(5) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(16)：

#### 【0104】

【化16】



(16)

#### 【0105】

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

#### 【0106】

脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキ

シシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2,3-エポキシノルボルナン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)ースピロ(1,3-ジオキサン-5,3'-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1,2-エポキシ-2-メチルシシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1,2-エポキシシシクロヘキサン等が例示できる。

#### 【0107】

(6) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と炭素数1~8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シシクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

#### 【0108】

(7) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

#### 【0109】

これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させることができることから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

#### 【0110】

これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、その他のエポキシ化合物の合計の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは0.1~5.0質量%、より好ましくは0.2~2.0質量%である。

#### 【0111】

(その他の添加剤)

さらに、本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて公知の冷凍機油添加剤、例えば、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を、単独で、又は2種以上を組み合わせることも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、組成物全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

#### 【0112】

(冷凍機油組成物の性状)

本発明の冷凍機油組成物の体積抵抗率は特に限定されないが、 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。特に、密閉型冷凍機に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、ここでいう体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した25℃での値 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ を意味する。

#### 【0113】

さらに、本発明の冷凍機油組成物の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油組成物全量基準で好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用には、油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

#### 【0114】

さらにまた、本発明の冷凍機油組成物の全酸価は特に限定されないが、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止するため、好ましくは0.1mg KOH/g以下、

より好ましくは  $0.05 \text{ mg KOH/g}$  以下とすることができる。なお、ここでいう全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定した値  $[\text{mg KOH/g}]$  を意味する。

#### 【0115】

さらにまた、本発明の冷凍機油組成物の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油組成物の熱・加水分解安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好ましくは  $100 \text{ ppm}$  以下、より好ましくは  $50 \text{ ppm}$  以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した値  $[\text{ppm}]$  を意味する。

#### 【0116】

(冷媒)

本発明の冷凍機油組成物を用いる冷凍機に用いられる冷媒は、HFC冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒及び二酸化炭素やアンモニア、炭化水素等の自然系冷媒であるが、これらは各々単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。

#### 【0117】

HFC冷媒としては、炭素数1～3、好ましくは1～2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン (HFC-32)、トリフルオロメタン (HFC-23)、ペンタフルオロエタン (HFC-125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a) 等のHFC、又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32 = 60～80質量%/40～20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125 = 40～70質量%/60～30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a = 40～60質量%/60～40質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125 = 60質量%/30質量%/10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125 = 40～70質量%/15～35質量%/5～40質量%の混合物；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a = 35～55質量%/1～15質量%/40～60質量%の混合物等が好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32 = 70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125 = 60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125 = 50/50質量%の混合物 (R410A)；HFC-32/HFC-125 = 45/55質量%の混合物 (R410B)；HFC-125/HFC-143a = 50/50質量%の混合物 (R507C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 23/25/52質量%の混合物 (R407C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 25/15/60質量%の混合物 (R407E)；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a = 44/4/52質量%の混合物 (R404A) 等が挙げられる。

また、自然系冷媒としては二酸化炭素やアンモニア、炭化水素等が挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、 $25^\circ\text{C}$ 、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1～5、好ましくは1～4のアルカン、シクロアルカン、アルケン又はこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン又はこれらの2種以上の混合物等があげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が好ましい。

#### 【0118】

本発明の冷凍機油組成物は、通常、冷凍機中においては上述したような冷媒と混合された冷凍機用流体組成物の形で存在している。この流体組成物における冷凍機油と冷媒との



配合割合は特に制限されないが、冷媒 100 重量部に対して冷凍機油が好ましくは 1～500 重量部、より好ましくは 2～400 重量部である。

#### 【0119】

(冷凍機器)

本発明の冷凍機油組成物は、潤滑性、冷媒相溶性、低温流動性、安定性などの要求性能全てをバランスよく十分に満足させるものであり、往復動式あるいは回転式の開放型や半密閉型又は密閉型圧縮機を有する冷凍機器あるいはヒートポンプなどに好適に使用することができる。特に、アルミニウム系部材を用いた冷凍機器に用いた場合には、アルミニウム系部材の摩耗防止性と熱・化学的安定性との双方を高水準で両立することが可能となる。かかる冷凍機器として、より具体的には、自動車用エアコン、除湿器、冷蔵庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラントなどの冷却装置、住宅用エアコン、ビル空調用エアコン、給湯用ヒートポンプ等が挙げられる。さらに、本発明の冷凍機油組成物は、往復動式、回転式、遠心式等のいずれの形式の圧縮機にも使用可能である。

#### 【0120】

本発明の冷凍機油組成物を好適に用いることのできる冷媒循環システムの構成としては、代表的には、冷媒圧縮機、凝縮器、膨張機構、蒸発器がこの順でそれぞれ流路を介して接続されており、必要に応じて該流路中に乾燥器を具備するものが例示される。

#### 【0121】

冷媒圧縮機としては、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、モータに連結された圧縮機部とを収納し、圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、モータに連結された圧縮機部とを収納し、圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式の圧縮機、等が例示される。

#### 【0122】

モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点 50℃以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度 120℃以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/EI)、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/PE)等が挙げられる。

#### 【0123】

乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径 3.3 オングストローム以下、25℃の炭酸ガス分圧 250 mmHg における炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下であるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和(株)製の商品名XH-9, XH-10, XH-11, XH-600等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0124】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0125】

## [実施例 1～16、比較例 1～14]

実施例 1～16 及び比較例 1～14 においては、それぞれ以下に示す基油及び添加剤を用いて、表 1～6 に示す組成を有する冷凍機油組成物を調製した。

## 【0126】

## (基油)

基油 1: ペンタエリスリトールと 2-エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の等モル混合物 (分岐鎖型脂肪酸 100%) とのテトラエステル (40℃における動粘度:  $68.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、流動点:  $-25^\circ\text{C}$ 、R410A との分離温度  $10^\circ\text{C}$ )

基油 2: ペンタエリスリトールとペンタン酸、ヘプタン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合物 (直鎖脂肪酸/分岐脂肪酸 = 65/35) とのテトラエステル (40℃における動粘度:  $56.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、流動点:  $-25^\circ\text{C}$ 、R410A との分離温度  $1^\circ\text{C}$ )。

## 【0127】

## (添加剤)

添加剤 1: トリクレジルホスフェート

添加剤 2: トリフェニルホスフロチオネート

添加剤 3: グリジシルー 2, 2'-ジメチルオクタノエート

添加剤 4: ビニルシクロヘキセンジオキシド

添加剤 5: フェニルグリシジルエーテル

添加剤 6: ステアリン酸ブチル

添加剤 7: オクチルグリセリルエーテル

添加剤 8: ジイソデシルアジペート

添加剤 9: ミスチルアルコール

添加剤 10: ラウリン酸。

## 【0128】

次に、実施例 1～16 及び比較例 1～14 の冷凍機油組成物を用いて以下の試験を実施した。

## 【0129】

## (安定性評価試験)

JIS K 2211 に準拠し、鉄、銅及びアルミニウムを触媒としてシールドガラスチューブ試験を行い、200℃で2週間保持した後のスラッジの有無及び触媒の変化を観察した。得られた結果を表 1～6 に示す。表の「スラッジ」の欄中、Aはスラッジが認められなかったことを、Bはスラッジが認められたことをそれぞれ意味する。また、「触媒変化」の欄中、Aは触媒の変化がなかったことを、Bは触媒が若干変化したことを、Cは触媒が顕著に変化したことをそれぞれ意味する。

## 【0130】

## (耐摩耗性及び摩擦特性の評価試験)

FAL EX 試験機 (ASTM D2714) の摺動部を耐圧容器内に設置し、容器内に冷媒を導入して下記条件で FAL EX 試験を実施した。

## 【0131】

試験材: 鋼リング、鋼ブロック

試験開始温度:  $80^\circ\text{C}$

試験時間: 1 時間

すべり速度:  $0.5 \text{ m/s}$

荷重: 1250 N

冷媒雰囲気圧力: 500 kPa。

## 【0132】

上記試験において、摩耗量を試験前後のブロックの重量変化を減少量として求めることにより耐摩耗性を評価した。また、1秒毎に摩擦力を測定し、得られた摩擦力を荷重で除した平均摩擦係数により摩擦特性を評価した。得られた結果を表 1～6 に示す。

## 【0 1 3 3】

(加水分解安定性評価試験)

含水率を 5 0 0 p p m に調整した冷凍機油組成物 5 0 g と冷媒 1 5 g とを 2 0 0 m l オートクレープ中に入れ、1 7 5 ℃で 2 週間保持した後の酸価 (m g K O H / g) を測定した。得られた結果を表 1 ～ 6 に示す。

## 【0 1 3 4】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
組成 [質量%]	基油 1	99.7	98.5	97.0	—	—	—
	基油 2	—	—	—	99.7	98.5	97.0
	添加剤 1	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
	添加剤 2	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
	添加剤 3	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
	添加剤 4	—	—	—	—	—	—
	添加剤 5	—	—	—	—	—	—
	添加剤 6	—	—	—	—	—	—
	添加剤 7	—	—	—	—	—	—
	添加剤 8	—	—	—	—	—	—
	添加剤 9	—	—	—	—	—	—
	添加剤 10	—	—	—	—	—	—
安定性	スラッジ	A	A	A	A	A	A
	触媒変化	A	A	A	A	A	A
耐摩耗性	摩耗量[mg]	8.1	6.2	8.2	7.5	5.8	7.3
摩擦特性	平均摩擦係数	0.130	0.127	0.128	0.129	0.126	0.127
加水分解 安定性	酸価 [mgKOH/g]	0.02	0.04	0.06	0.11	0.14	0.15

## 【0 1 3 5】

【表 2】

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
組成 [質量%]	基油 1	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
	基油 2	—	—	—	—	—
	添加剤 1	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5
	添加剤 2	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5
	添加剤 3	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5
	添加剤 4	—	—	—	—	—
	添加剤 5	—	—	—	—	—
	添加剤 6	0.5	—	—	—	—
	添加剤 7	—	0.5	—	—	—
	添加剤 8	—	—	0.5	—	—
	添加剤 9	—	—	—	0.5	—
	添加剤 10	—	—	—	—	0.5
安定性	スラッジ	A	A	A	A	A
	触媒変化	A	A	A	A	A
耐摩耗性	摩耗量[mg]	6.0	6.0	6.1	6.2	6.2
摩擦特性	平均摩擦係数	0.115	0.116	0.120	0.122	0.125
加水分解 安定性	酸価 [mgKOH/g]	0.04	0.04	0.05	0.06	0.08

【0136】

【表 3】

		実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
組成 [質量%]	基油 1	-	-	-	-	-
	基油 2	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
	添加剤 1	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5
	添加剤 2	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5
	添加剤 3	0.1	0.5	1.0	0.1	0.5
	添加剤 4	-	-	-	-	-
	添加剤 5	-	-	-	-	-
	添加剤 6	0.5	-	-	-	-
	添加剤 7	-	0.5	-	-	-
	添加剤 8	-	-	0.5	-	-
	添加剤 9	-	-	-	0.5	-
	添加剤 10	-	-	-	-	0.5
安定性	スラッジ	A	A	A	A	A
	触媒変化	A	A	A	A	A
耐摩耗性	摩耗量[mg]	5.2	5.6	5.7	5.6	5.7
摩擦特性	平均摩擦係数	0.110	0.112	0.120	0.121	0.124
加水分解 安定性	酸価 [mgKOH/g]	0.14	0.14	0.15	0.16	0.18

【0 1 3 7】

【表 4】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
組成 [質量%]	基油 1	99.5	99.5	99.5	99.0	99.0	99.0
	基油 2	-	-	-	-	-	-
	添加剤 1	0.5	-	-	0.5	0.5	-
	添加剤 2	-	0.5	-	0.5	-	0.5
	添加剤 3	-	-	0.5	-	0.5	0.5
	添加剤 4	-	-	-	-	-	-
	添加剤 5	-	-	-	-	-	-
	添加剤 6	-	-	-	-	-	-
	添加剤 7	-	-	-	-	-	-
	添加剤 8	-	-	-	-	-	-
	添加剤 9	-	-	-	-	-	-
	添加剤 10	-	-	-	-	-	-
安定性	スラッジ	A	B	A	B	A	A
	触媒変化	A	C	A	C	A	B
耐摩耗性	摩耗量[mg]	14.2	13.8	14.5	9.2	13.8	13.5
摩擦特性	平均摩擦係数	0.145	0.135	0.130	0.143	0.138	0.133
加水分解 安定性	酸価 [mgKOH/g]	0.21	0.25	0.01	0.28	0.02	0.04

【0138】

【表 5】

		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
組成 [質量%]	基油 1	-	-	-	-	-	-
	基油 2	99.5	99.5	99.5	99.0	99.0	99.0
	添加剤 1	0.5	-	-	0.5	0.5	-
	添加剤 2	-	0.5	-	0.5	-	0.5
	添加剤 3	-	-	0.5	-	0.5	0.5
	添加剤 4	-	-	-	-	-	-
	添加剤 5	-	-	-	-	-	-
	添加剤 6	-	-	-	-	-	-
	添加剤 7	-	-	-	-	-	-
	添加剤 8	-	-	-	-	-	-
	添加剤 9	-	-	-	-	-	-
	添加剤 10	-	-	-	-	-	-
安定性	スラッジ	B	B	A	B	A	A
	触媒変化	A	C	A	C	A	A
耐摩耗性	摩耗量[mg]	12.8	13.1	13.9	9.0	12.4	12.5
摩擦特性	平均摩擦係数	0.142	0.132	0.127	0.141	0.136	0.132
加水分解 安定性	酸価 [mgKOH/g]	0.33	0.36	0.08	0.38	0.11	0.12

【0139】

【表 6】

		比較例 13	比較例 14
組成 [質量%]	基油 1	98.5	—
	基油 2	—	98.5
	添加剤 1	0.5	0.5
	添加剤 2	0.5	0.5
	添加剤 3	—	—
	添加剤 4	0.5	—
	添加剤 5	—	0.5
	添加剤 6	—	—
	添加剤 7	—	—
	添加剤 8	—	—
	添加剤 9	—	—
	添加剤 10	—	—
安定性	スラッジ	A	A
	触媒変化	B	C
耐摩耗性	摩耗量[mg]	8.8	8.1
摩擦特性	平均摩擦係数	0.144	0.141
加水分解 安定性	酸価 [mgKOH/g]	0.21	0.25



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 H F C 冷媒等が用いられる冷凍空調機器において、潤滑性及び安定性の双方を高水準で達成することができ、冷凍空調機器を長期にわたって安定的に運転することが可能な冷凍機油組成物を提供すること。

【解決手段】 基油としてのポリオールエステルと、ホスフォロチオネートと、ホスフォロチオネート以外のリン系添加剤と、グリシジルエステル型エポキシ化合物と、を含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 1 2 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 4 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

新日本石油株式会社